

16. 1. 2004

JPO4/306

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 06 FEB 2004	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 6月11日

出願番号  
Application Number: 特願2003-166799  
[ST. 10/C]: [JP2003-166799]

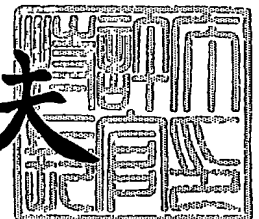
出願人  
Applicant(s): 日本化薬株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 NKS2567

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都北区志茂 3 - 2 6 - 8    日本化薬株式会社    機能  
                                化学品開発研究所内

    【氏名】 池田    征明

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都北区志茂 3 - 2 6 - 8    日本化薬株式会社    機能  
                                化学品開発研究所内

    【氏名】 倉田    高明

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都北区志茂 3 - 2 6 - 8    日本化薬株式会社    機能  
                                化学品開発研究所内

    【氏名】 土田    哲平

【特許出願人】

    【識別番号】 000004086

    【氏名又は名称】 日本化薬株式会社

    【代表者】 中村    輝夫

    【電話番号】 03-3237-5234

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 010319

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書    1

    【物件名】 要約書    1

【プルーフの要否】 要

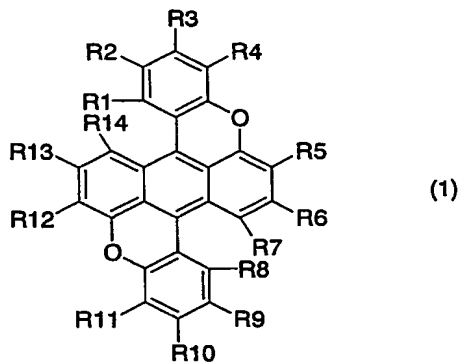
【書類名】 明細書

【発明の名称】 縮合多環系化合物およびそれを用いた発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1) で表される縮合多環系化合物

【化 1】



(式中、 $R_1$ から $R_{14}$ は、それぞれ独立して水素原子；ハロゲン原子；アリール基、アリールオキシ基、アルキルオキシ基またはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基；アリール基、アリールオキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基またはハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族残基であり、 $R_1$ から $R_{14}$ のうち少なくとも1つがアリール基、アリールオキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基またはハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族残基、またはハロゲン原子である。 $R_1$ から $R_{14}$ は近接する基どうしが互いに連結して置換基を有しても良い環を形成しても良い。)

【請求項 2】  $R_1 \sim R_{14}$ のうち2個以上がアリール基、アリールオキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基またはハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族残基またはハロゲン原子である請求項 1 に記載の縮合多環系化合物

【請求項 3】 請求項 1 および 2 に記載の一般式 (1) に示す縮合多環系化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロニクス用材料

【請求項 4】 請求項 1 および 2 に記載の一般式 (1) に示す化合物を含有することを特徴とする発光素子

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な縮合多環系化合物、及び同化合物を用いた発光素子及び有機エレクトロニクス材料に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

現在、有機材料を用いたエレクトロニクス材料の開発、検討が盛んに行なわれている。これらは有機エレクトロニクスデバイスとして有機トランジスタ、有機半導体レーザーや有機太陽電池、有機EL素子などが挙げられる。特に有機EL素子は高品質の表示素子として期待されており、実用化が始まっている。

この種の有機薄膜を利用した有機発光素子の構成は、陰極である金属電極と陽極である透光性の透明電極との間に、互いに積層された有機蛍光体薄膜(発光層)及び正孔輸送層が配された2層構造(シングルヘテロ構造)のもの及び、金属電極と透明電極との間に互いに積層された電子輸送層、発光層及び正孔輸送層が配された3層構造(ダブルヘテロ構造)のものが知られている。ここで、正孔輸送層は、陽極から正孔を注入させやすくする機能と電子をブロックする機能とを有し、電子輸送層は、陰極から電子を注入させやすくする機能を有している。

これら有機薄膜を利用した発光素子において、透明電極の外側にはガラス、プラスチック及び適宜の材料を用いた基板が配されている。金属電極から注入された電子と透明電極から注入された正孔が両極に挟まれた有機薄膜内で再結合することにより、励起子が生じ、この励起子が放射失活する過程で光を放ち、この光が透明電極及び硝子基板を介して外部に放出される。この素子は、薄型、低駆動電圧下での高輝度発光、発光させる材料を選ぶことによる多色発光が特徴である。

## 【0003】

イーストマンコダック社の研究グループが提示した有機積層薄膜発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に正孔輸送性のジアミン化合物、発光層兼電子輸送層であるトリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体、そして陰極としてMg:Agを順次設けたものである。

## 【0004】

現在、フルカラーでディスプレイを作るためには青、緑および赤の発光素子を塗りわけしてそれぞれ作成したデバイスが検討されているが、そのなかで低分子化合物を蒸着した緑色発光材料が最も完成度が高く、輝度、耐久性など実用性の高いレベルとなっている。しかし赤色発光材料と青色発光材料、特に赤色発光材料において耐久性に優れ十分な輝度と色純度特性を示すものがないことが問題となっている。また、マルチカラーのディスプレイを作成するために、比較的高効率の橙色の素子が作られているが、これにおいても効率は十分ではなく、また高価な材料を用いて素子を作成している現状にある。さらに素子の劣化等の問題等より白色発光を利用した素子の開発も盛んに行われているが、この白色発光材料においても耐久性に優れ十分な輝度と色純度特性を示すものがないことが問題となっている。

#### 【0005】

赤色発光材料としては、ビス（ジイソプロピルフェニル）ペリレンなどのペリレン系、ポルフィリン系、ユーロピウム錯体、ジュロリジン置換スチリル化合物（例えば特許文献1参照）などが挙げられる。

#### 【0006】

また、ドーピングという方法、つまりホスト材料の中に微量の赤色蛍光化合物をドーパントとして含有させて、発光色（発光の波長）を所望の色に変化させる方法もある。ホスト材料としては、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体を始めとするキノリノール誘導体の金属錯体、ビス（10-ベンゾキノリノラト）ベリリウム錯体、ジアリールブタジエン誘導体、スチルベン誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ペリノン誘導体などがあげられる。その中にドーパントとして4-（ジシアノメチレン）-2-メチル-6-（p-ジメチルアミノスチリル）-4H-ピラン（DCM）、金属フタロシアニン（MgPc、AlPcClなど）化合物、スクアリウム化合物、クマリン系化合物（例えば特許文献2参照）、ビオラントロン化合物、ナイルレッド、5-シアノピロメテン-BF<sub>4</sub>錯体（例えば特許文献3参照）等赤色蛍光化合物をドーピングすることによって赤色発光させている。

#### 【0007】

しかし、従来技術に用いられるこれら発光材料（ホスト材料、ドーパント材料）には、発光効率が低く高い輝度が得られないものや、ドーピングしても色純度が悪くオレンジがかった発光しか得られないものや、耐久性が低く素子寿命の短いものが多く、色純度と輝度が両立したものが少ないことが大きな問題であった。またオレンジ色発光の素子においても効率が十分でない現状がある。さらには、高い輝度で発光効率が高く色純度の良い白色発光素子も少なかった。

#### 【0008】

一方、本願の縮合多環系化合物（例えば非特許文献1参照）はこれまで特定の光を照射したり、熱を加えることによりその色が変わるフォトクロミック材料としての検討などが詳しくなされている（例えば非特許文献2および3参照）が、まだ有機エレクトロニクス材料への展開は数少なく、またその誘導体の種類も限られており、新たな材料の開発が望まれていた。

また有機EL材料以外にも有機エレクトロニクス用材料として様々な研究がなされており、例えば有機半導体トランジスタ、有機半導体レーザーや有機太陽電池などが挙げられる。

有機半導体は、シリコンなどに続く半導体として、実用化に向けた技術開発なされている。特に、有機トランジスタの開発は軽く、柔軟いディスプレイとしての電子ペーパーや、次世代バーコード（情報タグ）の創製などを可能にすることから、その実用化に向けた研究開発が盛んに行なわれているが、実際にはトランジスタとして要求される性能を満たすことができないことが問題となっていた。レーザーにおいても素子構造がシンプルで、多色の発光が可能であることから検討がされているが、発光増幅現象は確認されても実用レベルには未だ程遠く、太陽電池にしても現状は変換効率の低さなどから、実用化には至っていない現状がある。

#### 【特許文献1】

特開2001-43974号公報

#### 【特許文献2】

特開平10-060427号公報

#### 【特許文献3】

特開平 11-176572 号公報

【非特許文献 1】

E. Clar, W. Kelly, D. G. Stewart, J. W. Wright, J. Chem. Soc., (1956), 2652

【非特許文献 2】

時田、新井、大岡、西 日本化学会誌, 1989, (5), 876

【非特許文献 3】

J. Photopolym. Sci. Technol., 11, 41 (1998)

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、有機エレクトロニクス材料、特に有機 LED 用材料に好適な橙色から赤色の発光可能な新規なベンゾジキサンテン系化合物の提供、またこれを用いた有機エレクトロニクス材料、および有機 EL 用の発光効率が高い発光材料（ホスト材料およびドーピング材料）及び高輝度かつ高効率の発光素子を提供することを目的とする。

【0010】

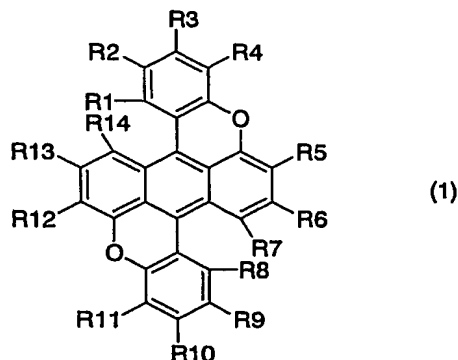
【課題を解決するための手段】

本発明者等は、特定の新規化合物を用いて、橙色から赤色発光素子用の材料として用いることにより前記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させたものである。即ち本発明は、

(1) 一般式 (1) で表される縮合多環系化合物、

【0011】

【化 2】



(式中、 $R_1$ から $R_{14}$ は、それぞれ独立して水素原子；ハロゲン原子；アリール基、アリールオキシ基、アルキルオキシ基またはハロゲン原子で置換されているもよいアルキル基；アリール基、アリールオキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基またはハロゲン原子で置換されているもよい芳香族残基であり、 $R_1$ から $R_{14}$ のうち少なくとも1つがアリール基、アリールオキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基またはハロゲン原子で置換されているもよい芳香族残基、またはハロゲン原子である。 $R_1$ から $R_{14}$ は近接する基どうしが互いに連結して置換基を有しても良い環を形成しても良い。)

(2)  $R_1 \sim R_{14}$ のうち2個以上がアリール基、アリールオキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基またはハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン原子で置換されているもよい芳香族残基またはハロゲン原子である(1)に記載の縮合多環系化合物、

(3) (1) および(2)に記載の一般式(1)に示す縮合多環系化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロニクス用材料。

(4) (1) および(2)に記載の一般式(1)に示す化合物を含有することを特徴とする発光素子、  
に関する。

## 【0012】

### 【発明の実施の形態】

本発明を詳細に説明する。

発光素子のおおよその構成を説明してから各要素を説明する。

本発明において使用されうる陽極としては、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)、酸化亜鉛インジウム(IZO)などの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなどが挙げられ、特に限定されるものでないが、ITOガラスやネサガラスを用いることが好ましい。透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できるものであれば限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが好ましい。例えば $300\Omega/\square$ 以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、 $10\Omega$



／□程度の基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが好ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常100～300nmの間で用いられる。また、ガラス基板はソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよく、0.5mm以上の厚みがあれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよく、無アルカリガラスの方が好ましい。SiO<sub>2</sub>などのバリアコートを施したソーダライムガラスが市販されているのでこれを使用できる。また当然ガラス以外のプラスチックなどで出来た基板も使用が可能である。ITO膜形成方法としては、電子線ビーム法、スパッタリング法、化学反応法などが挙げられるが、特に制限を受けるものではない。

#### 【0013】

陰極材料としては、電子を有機物層に効率良く注入できる物質であれば特に限定されないが、一般に白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどがあげられ、電子注入効率をあげて素子特性を向上させるためにリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムまたはこれら低仕事関数金属を含むアルミニウムもしくは銀等の安定な金属との合金、或いはこれらを積層した構造を使用できる。積層構造の電極にはフッ化リチウムのような無機塩の使用も可能である。また、基板側でなく基板上方へ発光を取り出すために、低温で製膜可能な透明電極を使用しても良い。更に封止、保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、またはこれらの金属を含む合金、そしてシリカ、チタニア、窒化ケイ素、酸化珪素、窒化酸化ケイ素、酸化ゲルマニウムなどの無機物、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、炭化水素系高分子、フッ素系高分子などで保護し、酸化バリウム、五酸化リン、酸化カルシウム等の脱水剤と共に封止することが好ましい。

#### 【0014】

本発明における有機薄膜は、陽極と陰極の電極間に、1層または複数層形成される。その有機薄膜に一般式(1)で表される化合物を含有せしめることにより、電気エネルギーにより発光する素子が得られる。

## 【0015】


本発明における有機薄層の構成は、1) 正孔輸送層／電子輸送性発光層、2) 正孔輸送層／発光層／電子輸送層、3) 正孔輸送性発光層／電子輸送層、4) 正孔輸送層／発光層／正孔阻止層、5) 正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層、6) 正孔輸送性発光層／正孔阻止層／電子輸送層そして7) 1) ないし6) の組み合わせのそれぞれにおいて、正孔輸送層もしくは正孔輸送性発光層の前に正孔注入層を更にもう一層付与した形態、更に8) 1) ないし7) の組み合わせにおいて使用する物質をそれぞれ混合して一層に混合した形態のいずれであってもよい。即ち、素子構成としては、上記1)～7) の多層積層構造の他に8) のようにバイポーラー性の発光材料単独または発光材料と正孔輸送材料や電子輸送材料を含む層を一層設けるだけでもよい。

## 【0016】

正孔輸送層は正孔輸送性物質単独または二種類以上の物質を積層、混合することにより形成され、正孔輸送性物質としてはN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミン、N, N'-ジナフチル-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミンなどのトリフェニルアミン類、ビス(N-アリルカルバゾール) またはビス(N-アルキルカルバゾール) 類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やポルフィリン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが好ましく使用できる。素子作製に必要な薄膜を形成し、陽極から正孔が注入できて、さらに正孔を輸送できる化合物であれば特に限定されるものではない。陽極正孔注入性を向上するため正孔輸送剤と陽極の間に設ける正孔注入層としては、フタロシアニン誘導体、m-MTDATA等のスターバーストアミン類、高分子系ではPEDOT等のポリチオフェン誘導体等で作成されたものが挙げられる。

## 【0017】

本発明における電子輸送性材料としては、電界を与えられた電極間において負極からの電子を効率良く輸送することが必要で、電子注入効率が高く、注入された



電子を効率良く輸送することが好ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体に代表されるキノリノール誘導体金属錯体、トロポロン金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタルイミド誘導体、ナフタル酸誘導体、オキサジアゾール誘導体、ビススチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、キノキサリン誘導体などが挙げられるが特に限定されるものではない。これらの電子輸送材料は単独でも用いられるが、異なる電子輸送材料と積層または混合して使用しても構わない。

#### 【0018】

正孔阻止層は正孔阻止性物質単独または二種類以上の物質を積層、混合することにより形成され、正孔阻止性物質としてはバソフェナントロリン、バソキュプロイン等のフェナントロリン誘導体、シロール誘導体、キノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体などが好ましいが、正孔が陰極側から素子外部に流れ出てしまい発光効率が低下するのを阻止することができる化合物であれば特に限定されるものではない。

#### 【0019】

発光層は強い発光性を有する正孔輸送層、強い発光性を有する電子輸送層とも言い換えられるが、発光材料（ホスト材料、ドーパント材料）により形成され、これはホスト材料とドーパント材料との混合物であっても、ホスト材料単独であっても、いずれでもよい。ホスト材料とドーパント材料は、それぞれ一種類であっても、複数の組み合わせであっても、いずれでもよい。ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれであってもよい。ドーパント材料は積層されていても、分散されていても、いずれであってもよい。

#### 【0020】

本発明における有機薄膜のうち、発光層、正孔輸送層、電子輸送層の1層または複数層に式（1）で表される化合物を含有させることにより、電気エネルギーに

より発光する素子が得られる。

#### 【0021】

本発明における式(1)に示される化合物について説明する。

式(1)において、 $R_1$ から $R_{14}$ のうち少なくとも1つがアルキル基、ハロゲン原子アリール基、アリールオキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基またはハロゲン原子で置換されていても良い芳香族残基またはハロゲン原子であり、 $R_1$ から $R_{14}$ は近接する基どうしが互いに連結して置換基を有しても良い環を形成しても良い。

置換基を有してもよい芳香族残基としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ベンゾピレンなどの芳香族炭化水素残基やピリジン、ピラジン、ピリミジン、キノリン、イソキノリン、ピロール、インドール、イミダゾール、カルバゾール、チオフェン、フランなどの芳香族複素環残基などが挙げられる。好ましくはベンゼン、ナフタレン、ピリジンなどの残基が挙げられる。特にベンゼン残基、ナフタレン残基が好ましい。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等の原子が挙げられる。

立体障害が高い化合物は、後述する有機薄膜を形成する際にきれいな膜を得ることが出来る傾向に有るため、多くの芳香族残基で置換されていることが好ましい。上記した置換基の数は1から14個であるが、1から6個が好ましく、更に好ましくは2から4個である。

置換基の位置は $R_1$ から $R_4$ および $R_8$ から $R_{11}$ が好ましく、特に $R_2$ ,  $R_4$ ,  $R_9$ ,  $R_{11}$ に置換基を有するものが好ましい。

またこれらとは別に置換基を有しても良いアルキル基、ニトロ基、置換基を有しても良いアミノ基などの置換基を有しても良い。ここで挙げた置換基を有してもよいアルキル基として炭素数は1から20が好ましく、さらに好ましくは炭素数1から6のアルキル基である。例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*i*so-ブチル基などである。また置換基を有しても良いアミノ基としては、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、モノまたはジ芳香族アミノ基等が挙げられ、モノまたはジメチルアミノ基、モノまたはジエチルアミノ基、モノまたはジプロピルアミノ基、モノまたはジフェニルアミノ

基、またはベンジルアミノ基等が挙げられる。

#### 【0022】

また前記一般式(1)において $R_1$ から $R_{14}$ はそれぞれ近接する基どうしが互いに連結して置換基を有しても良い環を形成しても良い。好ましくは $R_1 \sim R_4$ 、 $R_8 \sim R_{11}$ の近接する基どうしが互いに連結する場合、さらに好ましくは $R_1$ と $R_2$ および/または $R_3$ と $R_4$ および/または $R_8$ と $R_9$ および/または $R_{10}$ と $R_{11}$ が互いに連結して置換基を有しても良い芳香環を形成する場合である。置換基を有しても良い環の置換基としては、特に制限は無いが、前述の置換基を有しても良い芳香族残基またはハロゲン原子、置換基を有しても良いアルキル基、ニトロ基、置換基を有しても良いアミノ基などの置換基が挙げられる。

置換基を有しても良い環としてはベンゼン環やナフタレン環などの芳香族炭化水素環が増環したもの、シクロヘキサン環、シクロブタン環、シクロペンタン環などの脂肪族炭化水素環が増環したもの、ピリジン環、ピラジン環、ピペラジン環、キノリン環、ピラン環、クロマン環、アザビシクロヘキサン環、インドール環、チアゾール環などの複素環が増環したものなどが挙げられる。好ましくはベンゼン環、ナフタレン環などの芳香環が増環したものが挙げられ、特に好ましくはベンゼン環が増環されたものが挙げられる。これらはさらに他の置換基を有しても良い。

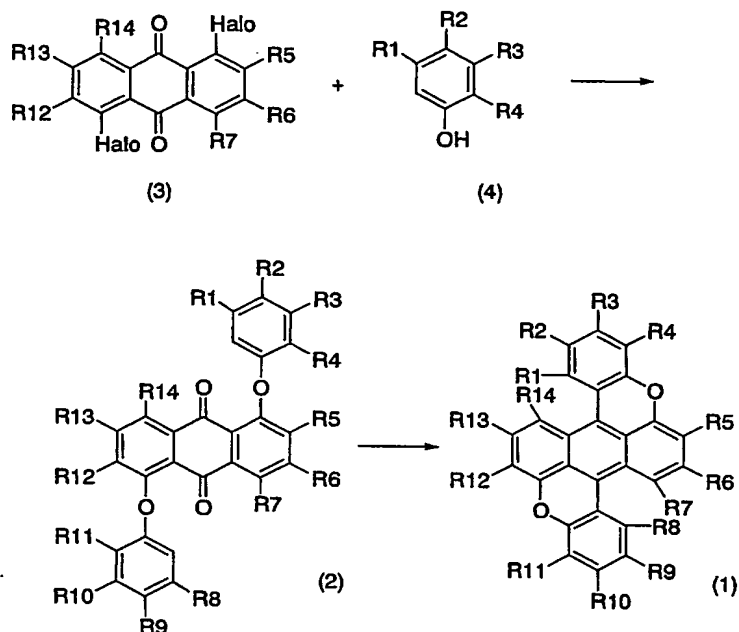
#### 【0023】

上記一般式(1)の化合物は非特許文献1、2などに記されている方法に準じて製造できる。すなわち1, 5-ジクロロアントラキノンなどのジハロゲン化アントラキノン(3)に置換基として芳香族またはハロゲンを有するフェノール誘導体(4)を反応させ、閉環前駆体(2)を得る。これを塩化アルミ-塩化ナトリウムの溶融塩中、閉環反応することにより(1)の誘導体が製造できる。またこの基本骨格を製造した後で、置換反応を行なうことにより製造することもできる。例えば非特許文献3に記されているように式(1)で表される基本骨格をニトロ化し、ニトロ基を有する化合物が得られ、さらに還元しアミノ基を有する化合物が得られ、またこれを置換反応して置換アミノ基を有する化合物を得ることが出来る。さらに高純度で化合物を製造する為には対応する前駆体(2)をスルホ

ン酸系化合物の存在下で閉環することによっても得られる。

【0024】

【化3】

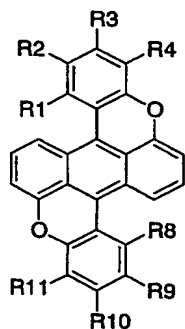


【0025】

一般式(1)に示した化合物の好適な例として、下記のような構造式のものが挙げられる。R<sub>5</sub>～R<sub>7</sub>およびR<sub>12</sub>～R<sub>14</sub>が水素原子である下記一般式(5)の例を表1に挙げる。ここでフェニル基をPh、4-メチルフェニル基をMPH、ナフチル基をNp、2-チエニル基をTh、2-ピリジル基をPy、ビフェニル基をBiPhと示す。一般式(5)においては、R<sub>1</sub>、R<sub>8</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アリール基；R<sub>2</sub>、R<sub>9</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アリール基、チエニル基、C1～C4アルキル基；R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アリール基であることが好ましい。また、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、R<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>が互いに連結して6員芳香環を形成してもよく、No. 22～32のように、(Ph)と示した。なおこれらNo. 22～32の化合物一部については表の後に構造式も示した。

【0026】

## 【化 4】



(5)

## 【0027】

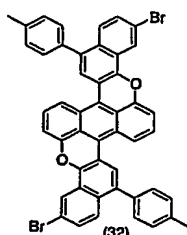
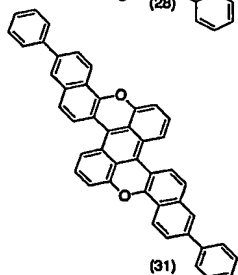
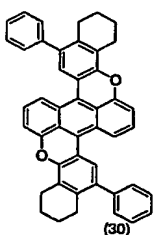
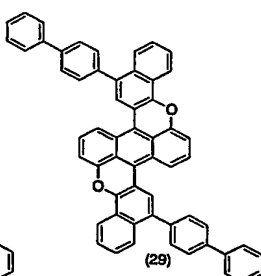
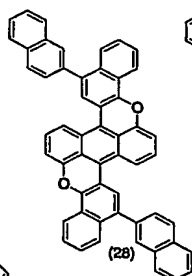
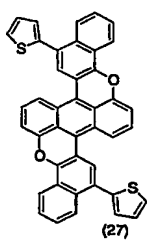
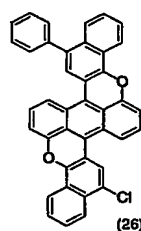
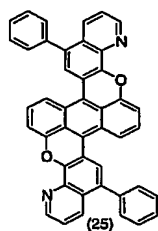
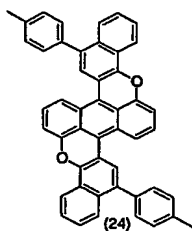
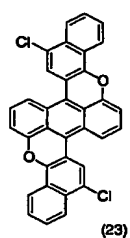
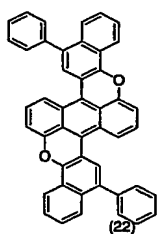
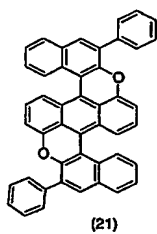
表 1

化合物No.	R1	R2	R3	R4	R8	R9	R10	R11
1	H	Ph	H	H	H	Ph	H	H
2	H	H	H	Ph	H	H	H	Ph
3	H	H	Ph	H	H	H	Ph	H
4	H	Np	H	H	H	Np	H	H
5	H	H	H	Np	H	H	H	Np
6	H	Th	H	H	H	Th	H	H
7	H	Py	H	H	H	Py	H	H
8	H	CH3	H	H	H	Ph	H	H
9	Ph	H	H	H	H	H	Ph	H
10	H	Cl	H	H	H	Cl	H	H
11	H	I	H	H	H	I	H	H
12	H	MPh	H	H	H	MPh	H	H
13	F	F	F	H	F	F	F	H
14	H	Ph	H	Ph	H	Ph	H	Ph
15	H	Ph	H	Ph	H	H	H	H
16	F	F	F	F	F	F	F	F
17	H	F	H	H	H	F	H	H
18	H	Br	H	H	H	Br	H	H
19	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph

20	H	Ph	H	H	H	H	H	H
22	H	Ph	(Ph)		H	Ph	(Ph)	
23	H	Cl	(Ph)		H	Cl	(Ph)	
24	H	MPh	(Ph)		H	MPh	(Ph)	
26	H	Ph	(Ph)		H	Cl	(Ph)	
27	H	Th	(Ph)		H	Th	(Ph)	
28	H	Np	(Ph)		H	Np	(Ph)	
29	H	BiPh	(Ph)		H	BiPh	(Ph)	
32	H	MPh	(BrPh)		H	MPh	(BrPh)	

【0028】

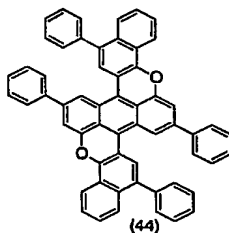
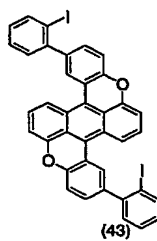
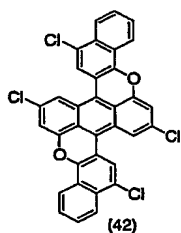
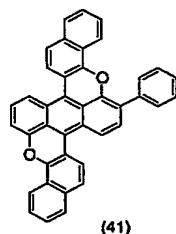
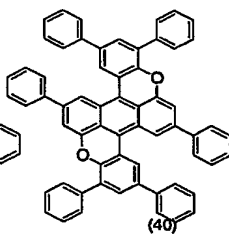
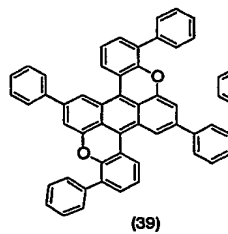
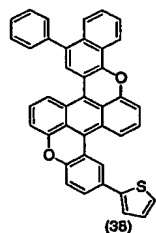
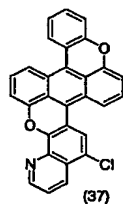
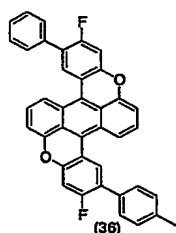
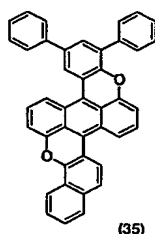
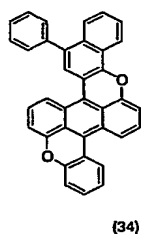
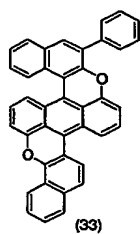
【化5】





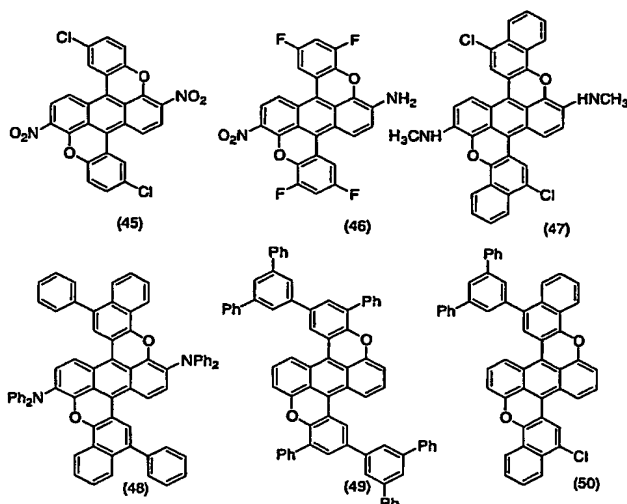
【0029】

【化6】



【0030】

## 【化7】



## 【0031】

一般式（1）で表される化合物は、橙色～赤色発光材料として用いることが出来る。特にドーパント材料として好適であるが、ホスト材料としても使用することが出来る。更には有機溶剤へ溶解性が向上することにより溶剤に溶解させ、スピコート法などを用いて薄膜化することも可能となる。

ドーパント材料として使用する場合は、更に色純度の向上した赤色発光を得る為に一般式（1）で表される化合物を複数混合して用いたり、既知のドーパント材料の一種以上を基本骨格として式（1）で表される化合物と混合して用いることも可能である。混合する化合物の具体的としては従来から知られている、ビス（ジイソプロピルフェニル）ペリレンテトラカルボン酸イミドなどのペリレン誘導体、ペリノン誘導体、アセチルアセトンやベンゾイルアセトンとフェナントロリンなどを配位子とするEu錯体などの希土類錯体、4-（ジシアノメチレン）-2-メチル-6-（p-ジメチルアミノスチリル）-4H-ピラン（DCM）やその類縁体、マグネシウムフタロシアニン、アルミニウムクロロフタロシアニンなどの金属フタロシアニン誘導体、ローダミン化合物、デアザフラビン誘導体、クマリン誘導体、オキサジン化合物、スクアリリウム化合物、ビオラントロン化合物、ナイルレッド、5-シアノピロメテン-BF<sub>4</sub>錯体等のピロメテン誘導体などを用いることが出来るが特にこれらに限定されるものではない。また2種類のドーパントを混合する場合はルブレンのようなアシストドーパントをもちい

てホスト色素からのエネルギーを効率良く移動して色純度の向上した赤色発光を得ることも可能である。いずれの場合も高輝度特性を得るためには、蛍光量子収率が高いものをドーピングすることがより好ましい。

### 【0032】

必要に応じ、用いるドーパントの量は、多すぎると濃度消光現象が起きるため、通常ホスト材料に対して20質量%以下で用いる。好ましくは10質量%以下であり、更に好ましくは3質量%以下である。発光層におけるドーパント材料をホスト材料にドーピングする方法としては、ホスト材料との共蒸着法によって形成することができるが、ホスト材料と予め混合してから同時に蒸着しても良い。また、ホスト材料にサンドイッチ状に挟んで使用することも可能である。この場合、一層でも二層以上ホスト材料と積層しても良い。

用いるホスト材料としては、例えば前述した電子輸送性材料や正孔輸送材料に挙げた発光物質を使用することが出来る。好ましくは例えばトリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体に代表されるキノリノール誘導体金属錯体、トロポロン金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタルイミド誘導体、ナフタル酸誘導体、ビススチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、キノキサリン誘導体、トリフェニルアミン類、ビス（N-アリルカルバゾール）またはビス（N-アルキルカルバゾール）類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体に代表される複素環化合物などが挙げられるが特に限定されるものではない。これらは単独でも用いられるが、異なる材料を積層または混合して使用しても構わない。

正孔輸送性発光層は発光性を有する正孔輸送層、電子輸送性発光層は発光性を有する電子輸送層とも言い換えられ、正孔輸送層、発光層、電子輸送層に使用しうる物質から適宜選択し使用できる。

### 【0033】

以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層、正孔輸送性発光層、電子輸送性発光層、正孔阻止層に用いられる材料は単独で各層を形成することができるが、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリスチレン

スルホン酸、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリ（メチル）（メタ）アクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルホン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などの硬化性樹脂などに溶解もしくは分散させて用いることも可能である。

#### 【0034】

有機薄膜の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法や溶媒や樹脂等に溶解・分散させてコーティングする方法（スピンコート、キャスト、ディップコートなど）、LB法、インクジェット法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着が特性面で好ましい。各層の厚みは、発光物質の抵抗値にもよるので限定することはできないが、0.5～5000nmの間から選ばれる。好ましくは1～1000nm、より好ましくは5～500nmである。

#### 【0035】

発光層におけるドーパント材料をホスト材料にドーピングする方法としては、ホスト材料との共蒸着法によって形成することができるが、ホスト材料と予め混合してから同時に蒸着しても良い。また、ホスト材料にサンドイッチ状に挟んで使用することも可能である。この場合、一層でも二層以上ホスト材料と積層しても良い。

#### 【0036】

本発明において、電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮するとできるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるようにすることが好ましい。

#### 【0037】

一般式（1）で表される化合物は、例えば従来から用いられている青色～緑色の


発光材料と併用することにより白色発光させることもできる。好ましい青色～緑色の発光材料としては例えば、スチルベン系化合物、キノリン系化合物が挙げられる。併用の方法としては、前記青色～緑色または青色と緑色の発光材料を用いた発光素子と、式(1)で表される化合物を用いた赤色～オレンジの発光素子とを同時に発光させてもよいし、前記青色または青色と緑色の発光材料と式(1)で表される化合物を併用した白色に発光する発光素子としてもよい。後者のよりよい形態は、前記青色～緑色または青色と緑色の発光材料をホスト材料とし、式(1)で表される化合物をドーパント材料として用いる方法である。また、ホスト材料に対して式(1)で表される化合物を通常0.01～2質量%、更には0.1～0.5質量%程度用いるのが好ましい。このような形態をとることにより、各発光材料の劣化の度合いが平均化され、白色発光素子としての寿命が延びる。

#### 【0038】

本発明におけるマトリクスとは、表示のための画素が格子状に配置されたものを用い、画素の集合で文字や画像を表示する。画素の形状、サイズは用途によって決まる。例えばパソコン、モニター、テレビの画像および文字表示には、通常一辺が300 $\mu$ m以下の四角形もしくは円形の画素が用いられ、表示パネルのような大型ディスプレイの場合は、一辺がmmオーダーの画素を用いることになる。モノクロ表示の場合は、同じ色の画素を配列すればよいが、カラー表示の場合には、赤、緑、青の画素を並べて表示させる必要がある。このカラー表示は、典型的にはデルタタイプとストライプタイプがある。そして、このマトリクスの駆動方法としては、線順次駆動方法(パッシブタイプ)やアクティブマトリクスのどちらでもよい。線順次駆動の方が構造が簡単であるという利点があるが、動作特性を考慮した場合、アクティブマトリクスの方が優れるので、用途によって使い分ければよい。

#### 【0039】

本発明におけるセグメント方式とは、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、決められた領域を発光させる。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器などの動作状態の表示、自動車のパネル表示などがあげられる。そして、前記マトリクス表示とセグメント



表示は同じパネルの中に共存していてもよい。

#### 【0040】

本発明の発光素子はバックライトとしても好適に用いることができる。この場合、有色光を発するものでも白色光を発するものでもいずれでも使用できる。また、照明としても好適に用いることができる。白色光を発するものを得るには、他の従来から用いられている青色～緑色の発光材料を前記したように併用し、それぞれ同時に発光させることにより白色光が得られる。特にバックライトや照明に用いる場合は、演色性を考慮して青色と緑色の発光材料を併用するのが好ましく、直視型の表示に用いる場合は、青色～緑色の発光材料のみと併用してもよい。バックライトは、主に自発光しない表示装置の視認性を向上させる目的に使用され、液晶表示装置、時計、オーディオ機器、自動車パネル、表示板、標識などに使用される。特に液晶表示装置、中でも薄型化が課題となっているパソコン用途のバックライトは、従来方式のものが蛍光灯や導光板からなっているため薄型化が困難であるが本発明の発光素子を用いたバックライトは、薄型、軽量が特徴になる。

#### 【0041】

本発明の発光素子は、色純度の高い橙色または赤色の発光を与え、低エネルギーでも十分な輝度を有する。また、従来から用いられている青色～緑色の発光材料と併用することにより白色発光させることもできる。

#### 【0042】

##### 【実施例】

以下、実施例および比較例をあげて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。実施例中、部は特に指定しない限り質量部を、また％は質量％をそれぞれ表す。

#### 【0043】

実施例 1（合成例 1：表 1 における No. 14 の化合物の合成）

窒素雰囲気下、2, 4-ジフェニルフェノール 1 部と水酸化カリウム 0. 8 部をトルエン 60 部に溶解し、加熱還流した。5 時間攪拌した後、冷却し析出した固体を濾過した。続いて窒素気流下、析出物と 1, 5-ジクロロアントラキノン 1

部及び銅粉末 0.3 部を DMF 10 部に溶解し、3 時間加熱還流した。反応液を水酸化カリウム水溶液に投入し、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥した。次いでトルエンを用いて無機物を除去し、得られた固体をトルエンで再結晶した後、濾過、洗浄、乾燥し中間体 1.3 部を得た。得られた中間体 1.2 部をメタンスルホン酸 30 部に加え、130℃で3時間加熱攪拌した。反応液を氷水 100 ml に投入し30分間攪拌した後、析出した固体を濾過し、ハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析することにより、目的の化合物 (No. 14 の化合物) 0.5 部を得た。

質量分析:  $M = 662$  ( $m_w = 662$ ) (サーモクエスト社 SSQ-7000 にて測定)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS), 6.90 (d, 2H), 7.33-7.80 (m, 24H), 8.24 (d, 2H), 8.43 (d, 1H)

吸収極大 ( $3.3 \times 10^{-5}\text{M}$ , DMF 中) : 553 nm

励起波長が 557 nm のときの発光極大 ( $3.3 \times 10^{-5}\text{M}$ , DMF 中) : 584 nm

#### 【0044】

実施例 2 (合成例 2: 表 1 における No. 17 の化合物の合成)

窒素雰囲気下、4-フルオロフェノール 3.2 部と水酸化カリウム 1.6 部をトルエン 40 部に溶解し、加熱還流した。5 時間攪拌した後、冷却し析出した固体を濾過した。続いて窒素気流下、析出物と 1,5-ジクロロアントラキノン 1 部及び銅粉末 0.5 部を DMF 20 部に溶解し、3 時間加熱還流した。反応液を水酸化カリウム水溶液に投入し、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥した。次いでトルエンを用いて無機物を除去し、得られた固体をトルエンで再結晶した後、濾過、洗浄、乾燥し中間体 2 部を得た。得られた中間体 1.5 部をメタンスルホン酸 37 部に加え、140℃で4時間加熱攪拌した。反応液を氷水 200 ml に投入し30分間攪拌した後、析出した固体を濾過し、ハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析することにより、目的の化合物 (No. 17 の化合物) 0.4 部を得た。

質量分析:  $M = 394$  ( $m/z = 394$ ) (サーモクエスト社 S S Q-7000 にて測定)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS), 6.97 (d, 2H), 7.01-7.08 (m, 2H), 7.15-7.20 (m, 2H), 7.42 (dd, 2H), 7.90-7.95 (m, 2H), 8.09 (d, 2H)

吸収極大 ( $3.3 \times 10^{-5}\text{M}$ , DMF 中): 552 nm

励起波長が 553 nm のときの発光極大 ( $3.3 \times 10^{-5}\text{M}$ , DMF 中): 580 nm

#### 【0045】

実施例 3 (合成例 3: 表 1 における No. 23 の化合物の合成)

窒素雰囲気下、4-クロロ-1-ナフトール 5.2 部と水酸化カリウム 1.5 部をトルエン 50 部に溶解し、加熱還流した。5 時間攪拌した後、冷却し析出した固体を濾過した。続いて窒素気流下、析出物と 1,5-ジクロロアントラキノン 1 部及び銅粉末 0.5 部を DMF 20 部に溶解し、3 時間加熱還流した。反応液を水酸化カリウム水溶液に投入し、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥した。次いでトルエンを用いて無機物を除去し、得られた固体をトルエンで再結晶した後、濾過、洗浄、乾燥し中間体 1.9 部を得た。得られた中間体 1 部をメタンスルホン酸 2.5 部に加え、150℃で 3 時間加熱攪拌した。反応液を氷水 150 ml に投入し 30 分間攪拌した後、析出した固体を濾過し、ハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析することにより、目的の化合物 (No. 23 の化合物) 0.2 部を得た。

吸収極大 ( $3.3 \times 10^{-5}\text{M}$ , DMF 中): 580 nm

励起波長が 582 nm のときの発光極大 ( $3.3 \times 10^{-5}\text{M}$ , DMF 中): 607 nm

#### 【0046】

実施例 4 (合成例 4: 表 1 における No. 18 の化合物の合成)

窒素雰囲気下、4-ブロモフェノール 1.3 部と水酸化カリウム 4 部をトルエン 100 部に溶解し、加熱還流した。5 時間攪拌した後、冷却し析出した固体を濾過した。続いて窒素気流下、析出物と 1,5-ジクロロアントラキノン 5 部及び銅



粉末 2 部を DMF 100 部に溶解し、3 時間加熱還流した。反応液を水酸化カリウム水溶液に投入し、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥した。次いでトルエンを用いて無機物を除去し、得られた固体をトルエンで再結晶した後、濾過、洗浄、乾燥し中間体 2 部を得た。得られた中間体 1 部をメタンスルホン酸 25 部に加え、150℃で 2.5 時間加熱攪拌した。反応液を氷水 100 ml に投入し 30 分間攪拌した後、析出した固体を濾過し、ハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析することにより、目的の化合物 (No. 18 の化合物) 0.1 部を得た。

質量分析:  $M = 516$  ( $mw = 516$ ) (サーモクエスト社 SSQ-7000 にて測定)

吸収極大 ( $3.3 \times 10^{-5}M$ , DMF 中): 553 nm

励起波長が 555 nm のときの発光極大 ( $3.3 \times 10^{-5}M$ , DMF 中): 579 nm

#### 【0047】

実施例 5 (No. 14 の化合物を利用した素子の作成及び評価)

ITO 透明導電膜を 150 nm 堆積させたガラス基板 (東京三容真空 (株) 製、 $14 \Omega/\square$  以下) を  $25 \times 25$  mm に切断、エッチングを行った。得られた基板を中性洗剤で 10 分間超音波洗浄、イオン交換水で 5 分  $\times$  2 回超音波洗浄、アセトンで 5 分  $\times$  2 回超音波洗浄、続いてイソプロピルアルコールで 5 分間  $\times$  2 回超音波洗浄し、この基板を素子作製の直前に 10 分間 UV-オゾン洗浄し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が  $3.0 \times 10^{-4}$  Pa 以下になるまで排気した。抵抗加熱蒸着法によって、正孔輸送材料として N, N'-ジナフチル-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミン ( $\alpha$  NPD) を 50 nm の厚さに蒸着し、正孔輸送層を形成した。次に発光材料のうちホストとしてトリス (8-キノリノラト) アルミニウム (AlQ3) を、ドーパントとしてホストに対して 1% になるように No. 14 の化合物を 30 nm の厚さに共蒸着し発光層を形成した。引き続き、電子輸送層としてトリス (8-キノリノラト) アルミニウム (AlQ3) を 30 nm の厚さに蒸着した。さらに Mg-Ag (

91:9%) 合金を 200 nm 蒸着して陰極を形成し、 $2 \times 2$  mm 角の発光素子を作製した。

この発光素子は 18 V で  $22400 \text{ cd/m}^2$  のダークスポットの無い均質な発光が得られた。 $100 \text{ cd/m}^2$  のときの発光色は XYZ 表色系色度座標において (0.57, 0.43) の橙色を示した。

#### 【0048】

実施例 6 (No. 17 の化合物を利用した素子の作成及び評価)

発光材料のドーパントとして No. 1 の化合物の代わりに表 1 における No. 17 の化合物を用いた以外は、実施例 5 と同様にして発光素子を作成した。

この発光素子は、15 V で  $10200 \text{ cd/m}^2$  のダークスポットの無い均質な発光が得られた。 $100 \text{ cd/m}^2$  のときの発光色は XYZ 表色系色度座標において (0.59, 0.41) の橙色を示した。

#### 【0049】

実施例 7 (No. 18 の化合物を利用した素子の作成及び評価)

発光材料のドーパントとして No. 1 の化合物の代わりに表 1 における No. 18 の化合物を用いた以外は、実施例 45 と同様にして発光素子を作成した。

この発光素子は、15 V で  $8000 \text{ cd/m}^2$  のダークスポットの無い均質な発光が得られた。 $100 \text{ cd/m}^2$  のときの発光色は XYZ 表色系色度座標において (0.57, 0.42) の橙色を示した。

#### 【0050】

実施例 8 (No. 23 の化合物を利用した素子の作成及び評価)

発光材料のドーパントとして No. 1 の化合物の代わりに No. 23 の化合物を用い、ホストに対して 1% になるようにした以外は、実施例 5 と同様にして発光素子を作成した。

この発光素子は 16 V で  $4420 \text{ cd/m}^2$  のダークスポットの無い均質な発光が得られた。 $100 \text{ cd/m}^2$  のときの発光色は XYZ 表色系色度座標において (0.63, 0.35) の赤色を示した。

#### 【0051】

【発明の効果】



本願の縮合多環系化合物を用いることで色純度が高く高輝度、高効率の発光素子を提供できた。

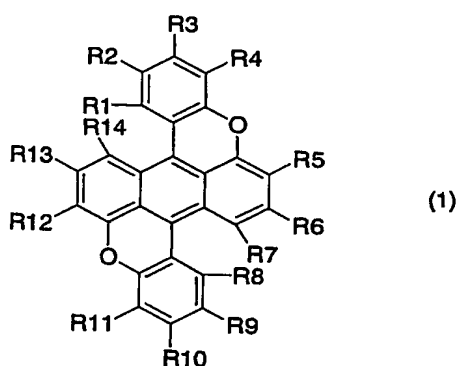
## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 電気エネルギーの利用効率が高く、高輝度かつ高色純度、高効率の発光素子を提供する。

【解決手段】 陽極と陰極の 2 つの電極間に発光層を含む有機薄膜が形成された、電気エネルギーにより発光する素子であって、該素子は下記一般式 (1) に示す化合物を含有することを特徴とする発光素子。

## 【化 1】



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-166799
受付番号	50300978513
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 6月12日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 6月11日
-------	-------------

次頁無



特願 2003-166799

出願人履歴情報

識別番号

[000004086]

1. 変更年月日

1990年 8月 9日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

氏 名

日本化薬株式会社